

10

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—100332

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 C 49/62 //  
D 21 C 3/22

識別記号 ⑬日本分類  
16 C 44  
16 D 415  
16 D 51  
39 A 422

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)8月8日  
7248—4H  
7107—4L

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮キノン化合物の組成物およびその製造法

⑯特 願 昭53—4230

⑰出 願 昭53(1978)1月20日

⑱発 明 者 山下治  
東京都品川区西大井5丁目17番  
6号  
同 北市幸司  
東京都杉並区西荻南2丁目12番  
19号

⑲発 明 者 有岡秀躬

北九州市小倉北区小文字2丁目  
5番10号

同 小石秀彦

北九州市戸畑区福柳木2丁目2  
番3号

⑳出 願 人 新日本製鉄化学工業株式会社  
東京都中央区銀座6丁目17番2  
号

㉑代 理 人 弁理士 八田幹雄

明 細 書

1. 発明の名称

キノン化合物の組成物およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 非水溶性キノン化合物粉末とイオン性界面活性剤とが均一に混合されてなる水分散用キノン化合物の組成物。

2. 非水溶性キノン化合物粉末とイオン性界面活性剤と少量の水とが均一に混練されてなる特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 非水溶性キノン化合物粉末1重量部と、イオン性界面活性剤0.02～1重量部と、水0～5重量部とが均一に混練されてなる特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

4. 非水溶性キノン化合物粉末の粒径が100μ以下である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

5. 非水溶性キノン化合物はアントラキノン系化合物である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

6. アントラキノン系化合物はアントラキノン、1,4-ジヒドロアントラキノン、1,4-ジヒド

アントラキノール、1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノン、1,2,3,4-テトラヒドロアントラキノンおよびアントロンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第5項に記載の組成物。

7. イオン性界面活性剤が陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤および両性界面活性剤である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

8. 非水溶性キノン化合物粉末をイオン性界面活性剤とともに混練することを特徴とする水分散用キノン化合物の組成物の製造法。

9. 非水溶性キノン化合物粉末の粒径が100μ以下である特許請求の範囲第8項に記載の製造法。

10. 非水溶性キノン化合物はアントラキノン系化合物である特許請求の範囲第8項に記載の製造法。

11. アントラキノン系化合物はアントラキノン、1,4-ジヒドロアントラキノン、1,4-ジヒドロアントラキノール、1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノン、1,2,3,4-テトラヒドロアントラキノンおよびアントロンよりなる群から選ばれた

少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第10項に記載の製造法。

12. 非水溶性ヤノン化合物1重量部に対し、イオン性界面活性剤0.02～1重量部(無水状態基準)および水0～5重量部を加えてペースト状となるまで混練することを特徴とする特許請求の範囲第8項ないし第11項のいずれか一つに記載の製造法。

13. 非水溶性ヤノン化合物をイオン性界面活性剤溶液中で湿式粉碎することを特徴とする水分散用ヤノン化合物の組成物の製造法。

14. 非水溶性ヤノン化合物はアントラキノン系化合物である特許請求の範囲第13項に記載の製造法。

15. アントラキノン系化合物はアントラキノン、1,4-ジヒドロアントラキノン、1,4-ジヒドロアントラキノール、1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノン、1,2,3,4-テトラヒドロアントラキノンおよびアントロよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第15

項に記載の製造法。

16. 非水溶性ヤノン化合物はイオン性界面活性剤溶液中で平均粒径が100μ以下となるまで湿式粉碎される特許請求の範囲第13項に記載の製造法。

17. 非水溶性ヤノン化合物1重量部に対し、イオン性界面活性剤0.02～1重量部(無水状態基準)および水0～5重量部を加えて湿式粉碎することを特徴とする特許請求の範囲第13項ないし第16項のいずれか一つに記載の製造法。

#### 8. 発明の詳細な説明

本発明は、非水溶性ヤノン化合物の組成物およびその製造法に関するものである。

ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン等のヤノン化合物は染料等の化学製品原料として使用されている。また、最近ヤノン化合物をリグノセルロースからパルプを製造する工程において少量添加するとパルプの収率が向上することが報告されている。

ところで、これらヤノン化合物を使用するとき水中に均一に分散または溶解されることが望まし

い場合がある。このような場合、ヤノン化合物に水溶性官能基を導入してこれを水溶性とすれば最も良好であろうが、この導入工程を付加するためコスト高となるだけでなく、例えばアントラキノンスルホン酸類は溶液として得られるので輸送コストがかかり、一方、固体状で得るためには塩析等工程を必要としてさらにコスト高の要因となる。また、パルプ製造工程に添加するときのように、官能基を導入することが格別必要でない場合にあつては、非水溶性であつても工業的に安価に得られるヤノンあるいは中間体の状態でそのまま使用することが最も有利といえる。したがつて、このような場合にあつては、非水溶性ヤノン化合物を水中に均一に分散させることが望まれる。

一般に非水溶性物質を水中に分散させる場合にあつては、界面活性剤を添加することが有効であることが知られている。しかしながら、非水溶性ヤノン化合物を単に界面活性剤を含有する水溶液中に添加しただけでは分散安定性が過く速かに分離する。ところが、予め非水溶性ヤノン化合物粉

末をイオン性界面活性剤溶液とをペースト状に混練した組成物を造つて、これを水溶液中に投入し非水溶性ヤノン化合物は水中に均一に分散し、しかもその分散状態が安定であることが見出された。

本発明は上記知見から到達したものであつて、非水溶性ヤノン化合物粉末とイオン性界面活性剤とを均一に混合されてなる水分散用ヤノン化合物の組成物ならびに該組成物を非水溶性ヤノン化合物粉末をイオン性界面活性剤溶液とともに混練して製造する方法および非水溶性ヤノン化合物をイオン性界面活性剤水溶液中で湿式粉碎して製造する方法である。

本発明のヤノン化合物組成物は前述のとおり、ヤノン化合物を水に分散させて使用する場合に用いられる。特に、リグノセルロースからパルプを製造する工程において添加される収率向上剤として好適である。

例えば、紙製品を製造するのに適当なパルプを製造するには、リグノセルロース物質を処理してリグロン、ゴム質等のとき非セルロース成分を

除去する工程を必要とする。従来、各種のリグノセルロース物質よりパルプを製造する方法としては、機械的方法および化学的方法があり、さらにこれら両者を組み合わせる方法がある。化学的方法はリグノセルロース物質を薬品で処理し、繊維間の膠着物質リグニンを溶し出して繊維を離解せしめる方法で、亜硫酸法、アルカリ法、硫酸塩法、塩素法、硝酸法等があり、これらはそれぞれ亜硫酸と重亜硫酸塩溶液、苛性アルカリ溶液、苛性アルカリと水酸化アルカリ溶液、塩素と苛性アルカリ、硝酸と苛性アルカリ溶液を用いてリグニンを除去し、繊維を離解せしめる。この際、リグニンは亜硫酸法ではリグノスルホン酸、ソーダ法および硫酸塩法ではアルカリリグニン、塩素法では塩化リグニン、硝酸法ではニトロリグニンとして溶出する。また、半化学的方法は、木材を長く亜硫酸蒸解、その他水蒸気蒸解、中性塩溶液蒸解等によつてリグニンをある程度除去して木材を軟化させたのち、機械的に繊維状に離解せしめる方法である。

本発明において使用される非水溶性ヤノン化合物としては、例えば、ベンゾヤノン系化合物、ナフトヤノン、メナジオン、ナフトヒドロキノン等のごときナフトヤノン系化合物、アントラヤノン、アントロン、1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラヤノン、1,2,3,4-テトラヒドロアントラヤノン、1,4-ジヒドロアントラヤノン、1,4-ジヒドロアントラヤノール等のごときアントラヤノン系化合物；フェナントレンヤノン等がある。これらのうちアントラヤノン系化合物が特に好ましい結果を与える。アントラヤノン系化合物としては、アントラヤノン、1,4-ナフトヤノンとブタジエンとからアントラヤノンを合成する際の中間体またはその異性体である1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラヤノン、1,2,3,4-テトラヒドロアントラヤノン、1,4-ジヒドロアントラヤノン、1,4-ジヒドロアントラヤノール、アントロン等が好適である。

非水溶性ヤノン化合物は水分散用組成物の状態にあつては、平均粒径が100μ以下、好ましくは

これらの化学的ないし半化学的方法、特に亜硫酸法、ソーダ法、硫酸塩法等の化学的方法は、木材のごときリグノセルロース物質からリグニンを除去するには効果的であるが、リグノセルロース物質中のセルロース成分もある程度侵食され、その結果として製品の収率の低下と分解とがもたらされるという欠点がある。

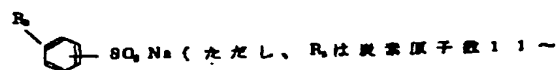
このようなリグノセルロース物質のアルカリ蒸解工程において、パルプの収率低下を防止するためにヤノン化合物を少量添加することが有効である（特開昭50-29801号、同51-43403号、同51-109303号、同51-112903号および同52-37803号）。しかしながら、これらのヤノン化合物のうち、スルホン酸塩基、アミノ基、ニトロ基等のごとき水性基を有しない非水溶性ヤノン化合物は、パルプ製造に用いられる蒸解液にほとんど溶解しないため、そのハンドリングに困難があるばかりでなく、均一な分散が不可能であるので品質にバラツキがある等の欠点がある。本発明の組成物は上記欠点を解消することのできる組成物である。


50μ以下の微粉末であることが望ましい。これより大きい粉末であると、水に投入したときの安定性が劣る。

イオン性界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤および両性界面活性剤がある。一般に中性ないしアルカリ性水溶液に本発明組成物を分散させる時には陰イオン界面活性剤が最も良好で、陽イオン界面活性剤がこれに次ぐ。一方、酸性水溶液においては陽イオン界面活性剤が最も良好で、両性界面活性剤がこれに次ぐ。これに対して、非イオン界面活性剤を使用したものは、いずれの水溶液においても投入したときに不均一な分散を示し、あるいは分散状態の安定性が悪く、場合によつて凝集が促進されたりすることがある。

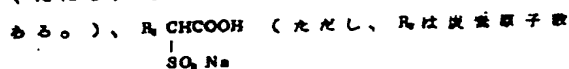
安定性が優れたヤノン化合物の組成物を与えるイオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪硫酸  $R_1CH_2COOM$ （ただし、 $R_1$ は炭素原子数11～17のアルキル基またはアルケニル基、 $M$ はNaまたはKである。）、スルホン酸塩  $R_1SO_3Na$ （ただし、

$R_0$ は炭素原子数12~18のアルキル基である。)

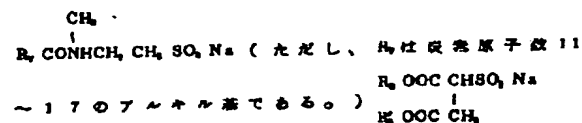


15のアルキル基である。) 

(ただし、 $R_i$ は炭素原子数1~4のアルキル基で

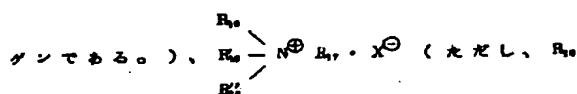


11~17のアルキル基である。)、 $R_2$   $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_3$   
(ただし、 $R_2$ は炭素原子数11~17のアルキル  
基である。)、

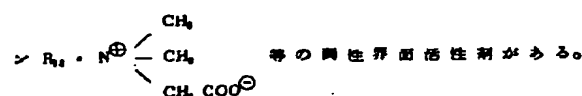


(ただし、 $R_1$ および $R_2$ の合計炭素原子数は10～20であるアルキル基である。)、リグニンスルホン酸塩等、高級アルコール硫酸エステル塩  $R_3OSO_3Na$  (ただし、 $R_3$ は炭素原子数12～18のアルキル基である。)、

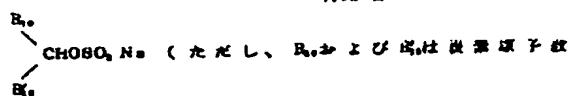
但、 $R$  は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、 $X$  はハロ



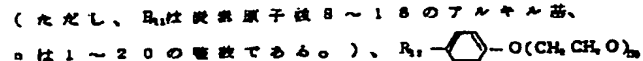
$R_1$ および $R_2$ は炭素原子数1~8のアルキル基、 $R_3$ は炭素原子数9~17のアルキル基、Xはハロゲンである。)、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の陽イオン界面活性剤およびアルキルベタイン



本発明の組成物は、非水溶性ヤノン化合物とイオン性界面活性剤および該界面活性剤が固体である場合等必要に応じて添加される水とが均一に混合されるものであるが、これらの割合は非水溶性ヤノン化合物1重量部当たり、イオン性界面活性剤0.02～1重量部（無水状態基準）および水0～8重量部（好ましくは水0～2重量部）が好ましく、またペースト状となつてゐることが望ましい。これらの範囲は、イオン性界面活性剤の種類、非水

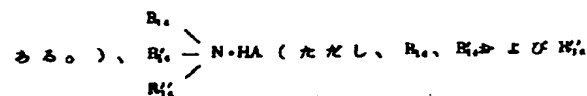


12~18のアルキル基である。)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩 $H_2(CH_2O)_nSO_3Na$

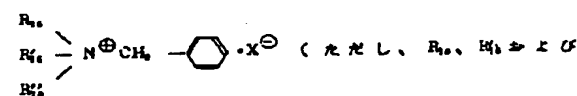


$80_2\text{N}_m$  (ただし、 $R_1$  は炭素原子数 8~18 のアルキル基、 $m$  は 1~20 の整数である。) 等の陽イオン界面活性剤、アルキルアミン  $R_1\text{NH}_2 \cdot \text{HA}$  (た

ただし、 $R_2$ は炭素原子数11～17のアルキル基で



は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基である。)、第四級アンモニウム塩



游性キノン化合物の濃度によつて変化するが、水を多量に含むことは輸送、貯蔵等の面を考へても有利でない。

前記分散用非水溶性ヤノン化合物組成物を調造するには、該ヤノン化合物の粉末とイオン性界面活性剤とを、必要により少量の水を加えて十分混練し、ペースト状のものとする方法、該ヤノン化合物をイオン性界面活性剤水溶液中で湿式粉碎する方法等があり、特にこの二の方法は優れた効果を見出す。この際使用されるイオン性界面活性剤の量は、前述のとおり該ヤノン化合物100重量部当り0.01~1重量部であり、好ましくは0.1~0.5重量部である。

濃縮して凝成物を製造する場合は、非水溶性イオン化合物は平均粒径100μ以下好ましくは50μ以下の粉末を使用することが望ましく、これに陽イオン性界面活性剤並びに必要な応じて少量の水を添加してペースト状となるまで濃縮する。

固式粉碎して組成物を製造する場合は、非水溶性やノン化合物は粉末である必要はないが、粉碎

機として剪断力を有するものを使用する。適当な粉砕機としてはユューダーミキサー等の粗砕機等が挙げられ、これは他種も併せて行うことができる。粉砕は、非水性ヤノン化合物が100 $\mu$ 以下、好ましくは50 $\mu$ 以下となり、ペースト状となるまで行うことが望ましい。

本発明の組成物は長期安定性に優れ、これを水中に投入して攪拌などにより分散させれば、安定に水中に分散することができ、これは場合によつては15時間以上の長期に渡つて安定に水中に分散する。

本発明の組成物を、パルプ製造工程に添加する場合は、非水溶性ヤノン化合物が原料リグノセルロース物質に対し0.0001~5重量%、好ましくは0.001~0.1重量%となる量がいられる。この高解条件は公知のものが採用できる。例えば重硫酸塩法では、高解液組成は硫酸6~7%、結合剤1~1.5%、液比130~140 $^{\circ}$ Cで6~8時間高解する。アルカリ性重硫酸塩法ではナフブに対し重硫酸ナトリウムを1.7~2.3%、水酸化ナトリウ

ムまたは酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムを5%用い、液比2~3で170~180 $^{\circ}$ Cで5~6時間高解する。セミケミカル法では重硫酸ナトリウムを1.5~1.7%（対ナフブ）用い、液比2~3で170~180 $^{\circ}$ Cで約1時間高解後、機械的解繊を行う。ケミグラウンドクワッド法では、ナフブに対し1~1.1%の重硫酸ナトリウムを液比2~3で用い、ナフブを170~180 $^{\circ}$ Cで20~40分間処理したのち、解繊する。アルカリ法では水酸化ナトリウムを1.5~3.0%（対ナフブ）用い160~180 $^{\circ}$ Cで約60~120分間処理する。アルカリ-硫酸法では、水酸化ナトリウム約2.5~3.0%で硫酸を次込みながら約140~160 $^{\circ}$ Cで2~3時間処理する。

このように高解工程の任意の時点で前記非水溶性ヤノン化合物をイオン性界面活性剤により分散させることにより、ヤノン化合物は反応系内で均一に分散するので少量のヤノン化合物で有効であるばかりでなくパルプの収率向上にも寄与し、さらにパルプの漂白作用をも与するという利点がある。

る。パルプの製造工程だけでなく、パルプを精製する工程においても、ヤノン系化合物が有効である場合には本発明組成物が有利に使用できる。

また、パルプ製造工程以外にも非水溶性ヤノン化合物を水に分散させることが必要である工程にも当然利用することができる。

つぎに、実施例を挙げて本発明方法をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1~21

メノウ鉢に精製アントラキノン0.4g採取し、第1表に示すイオン性界面活性剤を0.4 $\mu$ （固体の場合は0.4g）加え、さらに純水を0.6 $\mu$ 加えて3分間攪拌式粉砕を行い、ペースト状の組成物を得た。この組成物を水200 $\mu$ に投入し、2分間攪拌（150 r.p.m.）を施して分散させた。分散液を静置し、1時間後および15時間後の分散状態を観察して第1表の結果を得た。なお、分散状態の良好なものについて顕微鏡を用いて分散状態およびアントラキノン粒子の観察を行なつたところ、粒径は30~40 $\mu$ 以下であり、全ての粒子は分離

し、2個以上の粒子の集合体は認められなかつた。

一方、アントラキノン粒子を水中に投入し、攪拌したものは多数の粒子の集合体が数多く認められた。

なお、第1表中分散状態は良好なもの○から全く効果がないもの××まで、◎、○、△、×、××の5段階で評価した。

実施例	内 容 組 成	分 散 性	
		1時間後	15時間後
陰イオン系			
1	オレイン酸ナトリウム	△	○
2	半硬化牛脂ナトリウム	◎	◎
3	脂肪酸カリ	○	○
4	オレイン酸カリ	○	○
5	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	○	○
6	特殊カルボン酸型	○	△
7	高分子活性剤	◎	○
8	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	◎	◎
9	ジオクタルスルホンコハク酸ナトリウム	○	△
10	ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム	○	△
11	ジアルキルスルホンコハク酸ナトリウム	○	○
12	アルキルメチルタウライド	○	○
13	ポリアルキルアリースルホン酸Na	◎	◎
14	リグニンスルホン酸カルシウム	○	○
15		○	○

## 陽イオン系

16	ポリオキシエチレンオクタデシルアミン	○	○
両性系			
17	ラウリルベタイン	△	△
非イオン系			
18	ソルビタンモノラウレート	XX	XX
19	オキシエチレンオキシプロピレンプロツタ ポリマー(2200)	XX	XX
20	ポリオキシエチレンノニフェニルエーテル	△	XX
21	ポリオキシアルキレングリコール誘導体	X	XX

## 実施例 22 ~ 30

実施例 1 ~ 21 と同様な実験においてアントラキノン(THAQ)又は 1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノン(DHAQ)を用いて同様の試験を行なったところ、第 2 表の結果が得られた。

第 2 表

実施例	界面活性剤	ヤノン化合物	分散性	
			1時間後	15時間後
22	半硬化牛脂ナトリウム	DHAQ	○	○
23	"	THAQ	○	○
24	特殊カルボン酸型	THAQ	○	△
25	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	THAQ	○	○

## 手続補正書

昭和 53 年 2 月 23 日

特許庁長官 照会第二 般

## 1. 事件の表示

昭和 53 年 特 許 願 第 4230 号

## 2. 発明の名称 ヤノン化合物の組成物およびその製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒100 東京都中央区銀座5丁目17番2号

氏名(名称) 新日本製鉄化学工業株式会社  
代表者 小室 恒夫

## 4. 代理人

〒100 東京都千代田区金町3丁目4番地 三井ビル

氏名 (7234) 八 田 幹 雄  
電話 03-230-4766番

## 5. 補正命令の日付 自発補正

補正に要する増加する発明の数

## 6. 補正の対象

明 細 書

## 7. 補正の内容

53 220 77

特開 昭54-100332(6)

26	ポリアルキルアリスルホン酸Na	DHAQ	○	○
27	"	THAQ	○	○
28	ポリオキシエチレンオクタデシルアミン	DHAQ	○	△
29	"	THAQ	○	○
30	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	DHAQ	X	XX

## 実施例 31 ~ 35

第 3 表に示す装置を使用してアントラキノンとポリアルキルアリスルホン酸ナトリウム(花王石油株式会社製陽イオン界面活性剤「マイタイ 150」)(アントラキノン:界面活性剤=1:0.5)の湿式粉砕を剪断力を有する粉砕機を用いて行なったところ、第 3 表の結果が得られた。

第 3 表

実施例	機 種	粉砕時間	回転速度	分散状態	備 考
31	冷凍機	30 分	—	良好	
32	"	6 時間	—	"	1~5 μ 粒多し
33	ミキサー	30 分	3,000rpm	"	
34	攪拌エーダ	20 分	50rpm	"	粒径 30~60 μ
35	ミキサー	30 分	9,000rpm	"	

特 許 出 願 人 新日本製鉄化学工業株式会社

代理人 弁理士 八 田 幹 雄

明細書を、つぎのとおり補正する。

(1) 第 1 頁第 5 行~第 4 頁第 9 行に記載の特許請求の範囲を、つぎのように訂正する。

「1 非水溶性ヤノン化合物粉末とイオン性界面活性剤とが均一に混合されてなる水分散用ヤノン化合物の組成物。

2. 非水溶性ヤノン化合物粉末とイオン性界面活性剤と少量の水とが均一に混練されてなる特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

3. 非水溶性ヤノン化合物粉末 1 重量部と、イオン性界面活性剤 0.001 ~ 1 重量部と、水とが均一に混練されてなる特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

4. 非水溶性ヤノン化合物粉末 1 重量部と、イオン性界面活性剤 0.001 ~ 1 重量部と、水 0 ~ 5 重量部とが均一に混練されてなる特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

5. 非水溶性ヤノン化合物粉末の粒径が 100 μ 以下である特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

6. 非水溶性ヤノン化合物はアントラキノン系化合物

物である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

7. アントラキノン系化合物はアントラキノン、1,4-ジヒドロアントラキノン、1,4-ジヒドロアントラキノール、1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノン、1,2,3,4-テトラヒドロアントラキノンおよびアントロンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第6項に記載の組成物。

8. イオン性界面活性剤が陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤および両性界面活性剤である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

9. 非水溶性キノン化合物粉末をイオン性界面活性剤とともに混練することを特徴とする水分散用キノン化合物の組成物の製造法。

10. 非水溶性キノン化合物粉末の粒径が100μ以下である特許請求の範囲第9項に記載の製造法。

11. 非水溶性キノン化合物はアントラキノン系化合物である特許請求の範囲第9項に記載の製造法。

12. アントラキノン系化合物はアントラキノン、1,4-ジヒドロアントラキノン、1,4-ジヒドロ

アントラキノール、1,4,4a,9a-テトラヒドロアントラキノン、1,2,3,4-テトラヒドロアントラキノンおよびアントロンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第11項に記載の製造法。

13. 非水溶性キノン化合物1重量部に対し、イオン性界面活性剤0.001～1重量部（無水状態基準）および水0～5重量部を加えてペースト状となるまで混練することを特徴とする特許請求の範囲第9項ないし第12項のいずれか一つに記載の製造法。

14. 非水溶性キノン化合物をイオン性界面活性剤溶液中で湿式粉砕することを特徴とする水分散用キノン化合物の組成物の製造法。

15. 非水溶性キノン化合物はアントラキノン系化合物である特許請求の範囲第14項に記載の製造法。

16. アントラキノン系化合物はアントラキノン、1,4-ジヒドロアントラキノン、1,4-ジヒドロアントラキノール、1,4,4a,9a-テトラヒドロア

ントラキノン、1,2,3,4-テトラヒドロアントラキノンおよびアントロンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第15項に記載の製造法。

17. 非水溶性キノン化合物はイオン性界面活性剤溶液中で平均粒径が100μ以下となるまで湿式粉砕される特許請求の範囲第14項に記載の製造法。

18. 非水溶性キノン化合物1重量部に対し、イオン性界面活性剤0.001～1重量部（無水状態基準）および水0～5重量部を加えて湿式粉砕することを特徴とする特許請求の範囲第14項ないし第17項のいずれか一つに記載の製造法。」

(2) 第6頁第2行目

「投入し」を、

「投入すると」と訂正。

(3) 第6頁第8行目

「顔組成物を」を、

「顔組成物を、」と訂正。

(4) 第6頁下から2行目

「リグノセルロース」を、

「リグノセルロース」と訂正。

(5) 第9頁下から4行目

「アントロ」を、

「アントロン」と訂正。

(6) 第10頁下から7行目

「炭素………するこ」を、

「沈降または炭素が促進されるこ」と訂正。

(7) 第13頁下から4行目

「0.02」を、

「0.001」と訂正。

(8) 第14頁下から9行目

「0.01」を

「0.001」と訂正。

(9) 同行目

「0.1～0.5」を

「0.01～0.5」と訂正。

(10) 第18頁下から3行目（実施例13）および第20頁第2行

「………スルホン酸Na」を、

「………スルホン酸ナトリウム」と訂正。

(11) 第17頁第9行

「実施例1～21」を、

「実施例1～17および比較例1～4」と訂正。

(12) 第19頁第4行と5行の間に、「比較例」を挿入し、「18～21」を「1～4」と番号を変更する。

(13) 第20頁下から7行（実施例31）

「捕獲機」を、

「捕獲機」と訂正。

(14) 第19頁下から5行目～第20頁第7行目の実施例の番号「22～30」を「18～26」とより直す。

(15) 第20頁下から7～2行目の実施例の番号「31～35」を「27～31」とより直す。

(16) 第20頁下から3行目の後に、つぎの文を挿入する。

「実施例32～34

メノウ銀にアントラキノン0.4g採取し、第4表に示すイオン性界面活性剤の水溶液を所定量加えて3分間温式粉砕を行つたのち、これを水

値の0.4となる。

2. 界面活性剤／アントラキノンの比は、界面活性剤添加量0.4gのとき、1となる。

3. 分散液中の界面活性剤濃度は、界面活性剤添加量0.4gのとき、2000 ppmとなる。」

200℃に投入し、2分間攪拌（150 r.p.m.）を施して分散させ前記と同様を試験を行つた。この分散状態の試験結果は第4表のとおりであつた。

なお、イオン性界面活性剤として、(A)ポリアルキルブリーンスルホン酸ナトリウム、(B)ポリオキシエチレンオクタデシルアミン(C)モノアルキル第4級アンモニウム塩をそれぞれ内容組成とする陰イオン系(A)、陽イオン系(B)、両性イオン系(C)界面活性剤を使用した。

第 4 表

界面活性剤 添加量 (g)	分 散 性					
	(A)		(B)		(C)	
	1時間後	15時間後	1時間後	15時間後	1時間後	15時間後
0.4	◎	◎	○	○	○	○
0.1	◎	◎	○	○	○	○
0.04	◎	◎	◎	○	◎	○
0.01	◎	◎	◎	◎	◎	◎
0.005	◎	◎	◎	◎	◎	◎
0.002	○	○	○	○	◎	◎
0.001	○	○	△	△	○	○
○	△	×	—	—	—	—

注1. 界面活性剤(A)は、界面活性剤の有効成分が40%であつたので、実質添加量は、第4表の値